

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Dezember 2004 (16.12.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/108836 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09B 57/04**,
17/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/005459

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Mai 2004 (21.05.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 26 211.3 11. Juni 2003 (11.06.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50,
65929 Frankfurt Am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HECKMANN, Helmo
[DE/DE]; Alt-Niederhofheim 65, 65835 Liederbach (DE).
METZ, Hans, Joachim [DE/DE]; Jahnstrasse 36, 64285
Darmstadt (DE).

(74) Anwälte: HÜTTER, Klaus usw.; Clariant Service GmbH,
Patente, Marken, Lizenzen, Am Unisys-Park 1, 65843
Sulzbach (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

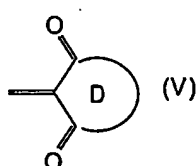
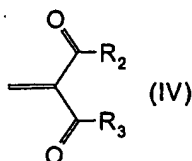
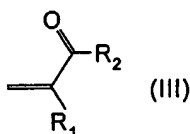
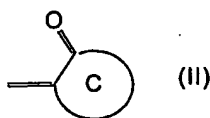
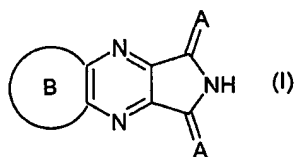
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: HETEROCYCLIC COLORANTS BASED ON DIAZABENZOISOINDOLES

(54) Bezeichnung: HETEROCYCLISCHE FARBMITTEL AUF BASIS VON DIAZABENZOISOINDOLEN



(57) Abstract: The invention relates to novel
colorants of formula (I), wherein A represents
a group of general formulas (II), (III), (IV) or
(V), and B represents a substituted or unsub-
stituted ortho-C₆-C₁₈ arylene, wherein C and
D represent an alicyclic or heterocyclic group.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung
betrifft neue Farbmittel der Formel (I), worin
A eine Gruppe der allgemeinen Formeln (II),
(III), (IV) oder (V) ist, und B ein substituiertes
oder unsubstituiertes ortho-C₆-C₁₈-Arylen
bedeutet, worin C und D für eine alicyclische
oder heterocyclische Gruppe stehen.

WO 2004/108836 A1

Beschreibung

Heterocyclische Farbmittel auf Basis von Diazabenzisoindolen

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft neue organische Farbmittel.

Auf dem Gebiet der Farbpigmente besteht eine ständige Marktnachfrage nach neuen Farbnuancen, die hohe Migrations-, Licht und Lösungsmittlechtheiten, gute Wärmestabilitäten und eine hohe Färbekraft aufweisen.

10

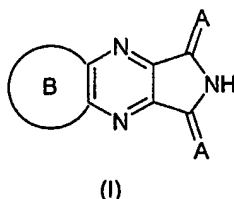
In US 4,166,179 werden unter anderem Pigmente beansprucht, die sich von 4,7-Diazaisoindol ableiten, eine zusätzliche Benzannellierung am Indolgerüst ist dabei jedoch nicht beschrieben.

- 15 Es bestand die Aufgabe, neue Farbmittel zum Einfärben oder Pigmentieren von organischen oder anorganischen, hoch- oder niedermolekularen, insbesondere hochmolekularen organischen Materialien zu finden, die von einfach zugänglichen Zwischenprodukten ausgehen.

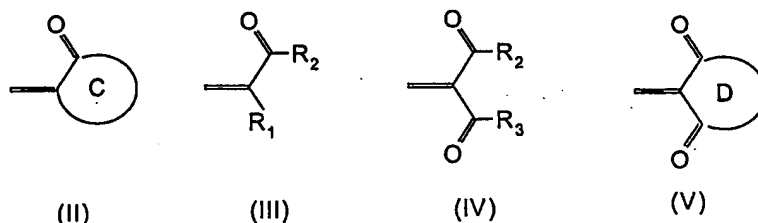
- 20 Es wurde gefunden, dass diese Aufgabe überraschenderweise durch Verbindungen der Formel (I) gelöst wird.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

25



worin A eine Gruppe der allgemeinen Formel (II), (III), (IV) oder (V) ist



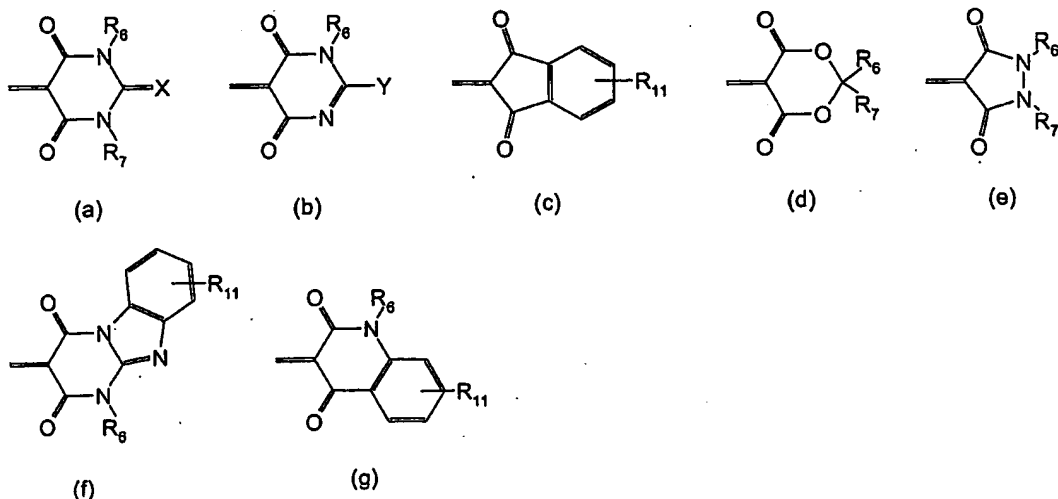
worin C und D für eine alicyclische oder heterocyclische Gruppe stehen;

R_1 für CN oder für einen 5- bis 7-gliedrigen heteroaromatischen Rest mit 1, 2 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und S steht,

- 5 und R_2 und R_3 unabhängig voneinander C_1 - C_{25} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, C_6 - C_{24} -Aryl, OH, OR_4 oder NR_4R_5 bedeuten, worin R_4 und R_5 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, C_1 - C_{25} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch 1, 2, 3 oder 4 Reste Halogen, R^0 , OR^0 , SR^0 , NH_2 , NHR^0 , NR^0_2 , NO_2 , $COOH$, $COOR^0$, $CONH_2$, $CONHR^0$, $CONR^0_2$, CN, SO_3H , $SO_2(OR^0)$, SO_2R^0 , SO_2NHR^0 ,
 10 $SO_2NR^0_2$ oder durch einen 5- bis 7-gliedrigen heteroaromatischen Rest mit 1, 2 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und S substituiertes C_6 - C_{24} -Aryl oder einen 5- bis 7-gliedrigen heteroaromatischen Rest mit 1, 2 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und S stehen,
 wobei R^0 für C_1 - C_{18} -Alkyl oder C_6 - C_{24} -Aryl steht;
 15 und B unsubstituiertes oder 1- bis 4-fach substituiertes ortho- C_6 - C_{18} -Arylen bedeutet,
 wobei als Substituenten vorzugsweise Halogene, R^0 , OR^0 , SR^0 , NH_2 , NHR^0 , NR^0_2 , NO_2 , $COOH$, $COOR^0$, $CONH_2$, $CONHR^0$, $CONR^0_2$, CN, SO_3H , $SO_2(OR^0)$, SO_2R^0 , SO_2NHR^0 , $SO_2NR^0_2$ oder ein 5- bis 7-gliedriger heteroaromatischer Rest mit 1, 2
 20 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und S in Betracht kommen.

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der Formel (I), worin B ortho-Phenylene oder 2,3-Naphthylene ist.

- 25 Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (I), worin A einen zweiwertigen alicyclischen oder heterocyclischen Rest der Formeln (a) bis (g) bedeutet,



- 5 wobei R_6 und R_7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_{25} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, C_6 - C_{24} -Aryl, C_1 - C_{25} -Alkyl-(C_6 - C_{10} -aryl), einen 5- bis 7-gliedrigen heteroaromatischen Rest mit 1, 2 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und S, $-(CH_2)_n-COR_8$ oder $-(CH_2)_m-OR_9$, stehen, worin R_8 für Hydroxy, Amino, unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach mit Hydroxy oder Amino substituiertes
- 10 C_1 - C_{25} -Alkoxy, C_1 - C_{25} -Alkylamino, Di-(C_1 - C_{25} -alkyl)-amino, C_1 - C_{25} -Alkyl-(C_6 - C_{10} -aryl)-amino, (C_6 - C_{24} -Aryl)-amino, Di-(C_6 - C_{24} -Aryl)-amino, C_1 - C_{25} -Alkyl-(C_6 - C_{10} -aryl)-amino, oder C_2 - C_{24} -Alkenyloxy steht, und R_9 für Wasserstoff oder $-CO-(C_1$ - C_{25} -Alkyl) steht, und n und m unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 6, bevorzugt 1 bis 4, stehen, und worin
- 15 in R_6 , R_7 , R_8 und R_9 eine C-C-Einheit auch durch eine Ethereinheit C-O-C ersetzt sein kann,
- X für =O, =S oder =NR₁₀ steht, worin R_{10} eine der Bedeutungen von R_6 hat,
- Y für Wasserstoff, R_7 , OR₇, SR₇, NHCN oder NR₇R₁₀ steht,
- und R_{11} Wasserstoff, Halogen, CN, R_7 , OR₇, SR₇, NR₇R₁₀, NO₂, SO₂(OR₇), SO₂R₇,
- 20 SO₂NHR₇, SO₂N(R₇)₂ oder PO₂(OR₇) bedeutet.

- R_6 und R_7 sind besonders bevorzugt Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{10} -Aryl, Benzyl, Pyridyl, Pyrrol, Thienyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Pyrimidyl, Hydroxycarbonyl- C_0 - C_6 -alkyl, C_1 - C_{18} -Alkoxycarbonyl- C_0 - C_6 -alkyl,
- 25 Aminocarbonyl- C_0 - C_6 -alkyl, C_1 - C_{18} -Alkylaminocarbonyl- C_0 - C_6 -alkyl, C_6 - C_{10} -

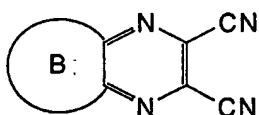
Arylamino-carbonyl-C₀-C₆-alkyl, Di(C₁-C₁₈-alkyl)-aminocarbonyl-C₀-C₆-alkyl, C₁-C₁₈-Alkyl-C₆-C₁₀-arylamino-carbonyl-C₀-C₆-alkyl und Di(C₆-C₁₀-aryl)-aminocarbonyl-C₀-C₆-alkyl.

- 5 R₈ ist besonders bevorzugt Hydroxy, C₁-C₁₈-Alkoxy, C₁-C₁₈-Alkylamino, Di(C₁-C₁₈-alkyl)-amino, Benzylamino, C₆-C₁₀-Arylamino, Di(C₆-C₁₀-aryl)-amino oder (C₂-C₁₈)-Alkenyloxy.

- 10 R₁₁ ist besonders bevorzugt Wasserstoff, Cl, Br, C₁-C₁₈-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, Benzyl, C₆-C₁₀-Aryl, Pyridyl, Pyrrol, Thienyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Pyrimidyl, C₁-C₁₈-Alkoxy, C₆-C₁₀-Aryloxy, C₁-C₁₈-Alkylthio, C₆-C₁₀-Arylthio, C₁-C₁₈-Alkylamino, C₆-C₁₀-Arylamino, Di(C₁-C₁₈-alkyl)-amino, C₁-C₁₈-Alkyl-(C₆-C₁₀-aryl)-amino, Di(C₆-C₁₀-aryl)-amino, SO₃H, C₁-C₁₈-Alkoxysulfonyl, C₁-C₁₈-Alkylsulfonyl, C₁-C₁₈-alkylaminosulfonyl und Di(C₁-C₁₈-alkyl)-aminosulfonyl.

15

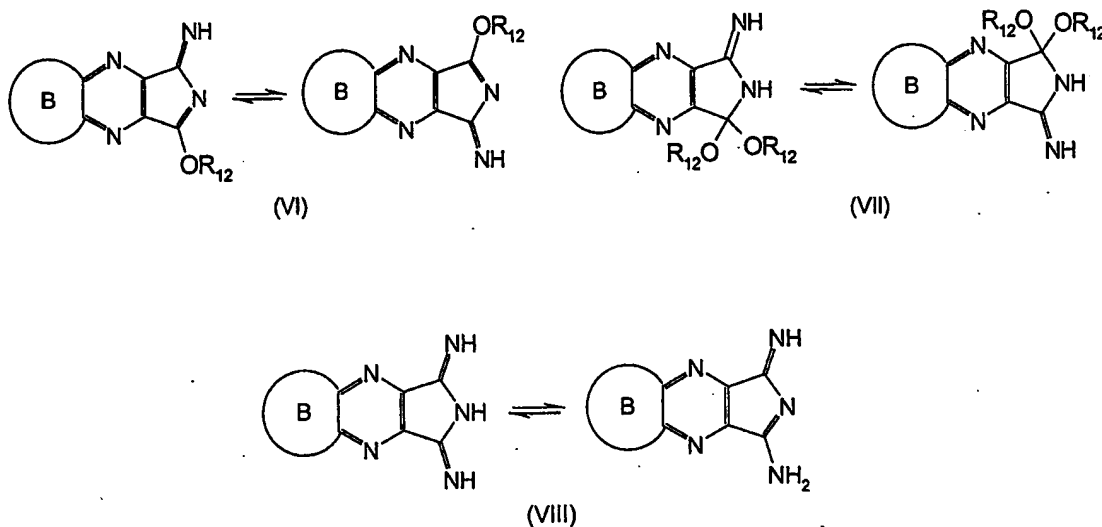
Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) durch Umsetzung eines 2,3-Dicyanochinoxalins der Formel (XIV)



(XIV)

20

- mit insgesamt mindestens 2 Äquivalenten Ammoniak und/oder Alkoholaten MOR₁₂, worin M Natrium oder Kalium bedeutet, wie z.B. Natriummethylat, Natriummethylat, Natriumamylat, Kaliummethylat oder Kalium-*tert.*-butylat, zu di- oder monoiminosubstituierten Diazabenzisindolen, die 0 bis 2 Alkoxysubstituenten tragen, beispielhaft repräsentiert durch Verbindungen der Formeln (VI), (VII) oder (VIII),
- 25

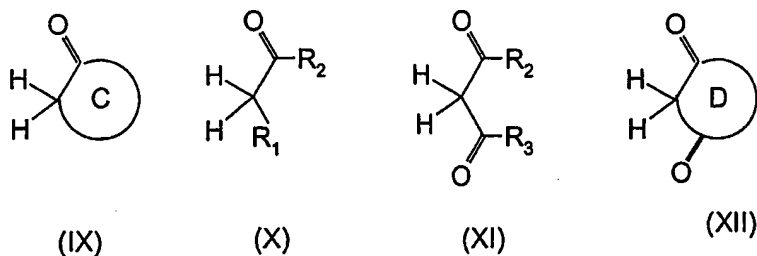


5

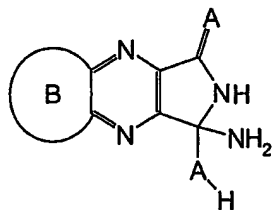
worin R_{12} für C_1 - C_{18} -Alkyl oder $-(CH_2)_m-OH$ steht und m eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 6 bedeutet, und eine C-C- Einheit auch durch eine Ethereinheit C-O-C ersetzt werden kann,

- in einem Lösemittel oder Lösemittelgemisch unter basischen bis neutralen
 10 Bedingungen bei einer Temperatur von -20 bis 120°C , bevorzugt 0 bis 100°C , besonders bevorzugt 20 bis 80°C ,
 die anschließend nach Zwischenisolierung oder ohne zwischenisoliert zu werden
 in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch unter neutralen bis sauren
 Bedingungen, vorzugsweise in Gegenwart einer organischen Säure, wie z.B.
 15 Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure, oder einer anorganischen Säure,
 wie z.B. Schwefelsäure, Salzsäure oder Phosphorsäure, und zweckmäßigerweise
 bei einer Temperatur von 10 bis 250°C , insbesondere 20 bis 200°C , besonders
 bevorzugt 30 bis 150°C , mit mindestens 2 Äquivalenten einer Verbindung der
 Formeln (IX), (X), (XI) oder (XII)

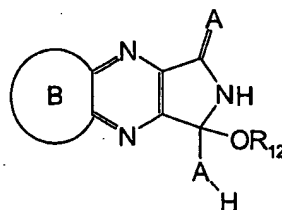
20



worin C, D, R₁, R₂ und R₃ wie vorstehend definiert sind,
zu einem weiteren Zwischenprodukt der allgemeinen Formel (XIIIa) oder (XIIIb)
umgesetzt werden



(XIIIa)



(XIIIb)

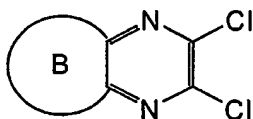
5

von dem anschließend ein Mol Ammoniak oder HOR₁₂ eliminiert wird.

Die Eliminierung von Ammoniak und/oder HOR₁₂ zu den erfindungsgemässen
Verbindungen der Formel (I) erfolgt zweckmäßigerweise bei einer Temperatur von
10 -30 bis 250°C, bevorzugt -20 bis 200°C, besonders bevorzugt 0 bis 150°C,
vorzugsweise in Gegenwart eines Lösemittels wie Wasser, Methanol, Ethanol,
Glykolen, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Toluol, sowie besonders
bevorzugt in Gegenwart einer organischen Säure, wie z.B. Ameisensäure,
Essigsäure oder Propionsäure, oder in Gegenwart einer anorganischen Säure, wie
15 z.B. Schwefelsäure, Salzsäure oder Phosphorsäure.

2,3-Dicyanochinoxaline der Formel (XIV) können gemäß Liebigs Ann. Chem.
1981, 2, Seiten 333-341, durch Umsetzung von entsprechenden
2,3-Dichlorchinoxalinen der Formel (XV)

20



(XV)

mit mindestens der zweifachen molaren Menge Tetraethylammoniumcyanid in
DMSO hergestellt werden.

25 Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass auch ein Cyanid eines
Hauptgruppen- oder Überganggruppenmetalls in einem organischen

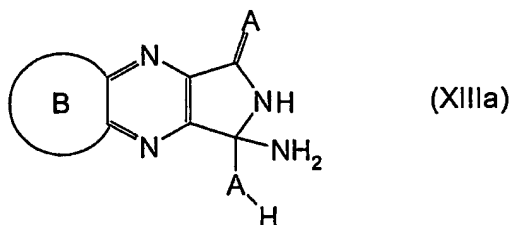
Lösungsmittel in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators bei erhöhten Temperaturen eingesetzt werden kann. Bevorzugt sind Cyanide eines Alkali- oder Erdalkalimetalls, CuCN , $\text{Zn}(\text{CN})_2$ oder $\text{Fe}(\text{CN})_2$, vorzugsweise Natriumcyanid. Vorzugsweise geschieht die Umsetzung von Verbindungen der allgemeinen

- 5 Formel (XV) in einem organischen Lösungsmittel, das eine hohe Dielektrizitätskonstante aufweist, wie zum Beispiel DMSO, DMF, Dimethylacetamid, NMP, Acetonitril, Sulfolan und Dioxolan, bevorzugt DMSO und NMP, insbesondere DMSO, in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators, ausgewählt aus der Gruppe der quarternären Alkylammoniumsalze, insbesondere
- 10 quarternäre Alkylammoniumhalogenide, wie beispielsweise Distearyltrimethylammoniumchlorid, Trimethylbenzylammoniumbromid oder Tetrabutylammoniumchlorid, bei Temperaturen von 0 bis 150°C , insbesondere bei 10 bis 100°C , vorzugsweise bei 20 bis 80°C .

- Der Vorteil des neuen Verfahrens liegt darin, dass von dem preisgünstigeren und
- 15 im Gegensatz zum organischen Cyanid weniger hygroskopischen Natriumcyanid, das zudem eine deutlich geringere Toxizität aufweist, ausgegangen werden kann, und dass der Phasentransferkatalysator in unterstöchiometrischer molarer Menge, bevorzugt in 0,01 bis 0,9 fache molarer Menge, bezogen auf das
- Ausgangsprodukt der Formel (XV), eingesetzt werden kann.

20

Die vorliegende Erfindung betrifft des weiteren ein Zwischenprodukt der allgemeinen Formel (XIIIa),



- 25 Erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formel (I) werden zum Einfärben oder Pigmentieren von organischen oder anorganischen, hoch- oder niedermolekularen, insbesondere hochmolekularen organischen Materialien verwendet.

Je nach Art ihrer Substituenten und des zu färbenden hochmolekularen organischen Materials können die erfindungsgemäßen Verbindungen als polymerlösliche Farbstoffe oder als Pigmente verwendet werden. Im letzteren Fall ist es vorteilhaft, die bei der Synthese anfallenden Produkte (Rohpigmente) durch

5 Nachbehandlung in organischen Lösungsmitteln, in denen die Pigmente selbst nicht gelöst werden, und bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise bei 60 bis 200°C, insbesondere bei 70 bis 150°C, vorzugsweise bei 75 bis 100°C, in eine feindisperse Form mit oft weiter verbesserten Pigmenteigenschaften zu

10 Knetoperation kombiniert.

Die erfindungsgemäßen Farbmittel eignen sich ausgezeichnet zum Färben von hochmolekularen Materialien, die organischer oder anorganischer Natur sein können, und Kunststoffe und/oder Naturstoffe bedeuten. Es kann sich zum

15 Beispiel um Naturharze, trocknende Öle, Kautschuk oder Casein handeln. Es kann sich aber auch um abgewandelte Naturstoffe handeln, wie beispielsweise Chlorkautschuk, ölmodifizierte Alkydharze, Viskose, Cellulosederivate, wie Celluloseester oder Celluloseether, und insbesondere um vollsynthetische organische Polymere (Kunststoffe), die durch Polymerisation, Polykondensation

20 oder Polyaddition erhalten werden können. Aus der Klasse der durch Polymerisation hergestellten Kunststoffe seien besonders folgende genannt: Polyolefine, wie zum Beispiel Polyethylen, Polypropylen, Polyisobutylen, und substituierte Polyolefine, wie beispielsweise Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylacetale, Polyacrylnitril, Polyacrylsäure,

25 Polymethacrylsäure, Polyacrylsäure- und Polymethacrylsäureester oder Polybutadien, sowie Copolymerisate davon.

Aus der Klasse der durch Polyaddition und Polykondensation hergestellten Kunststoffe seien genannt: Polyester, Polyamide, Polyimide, Polycarbonate, Polyurethane, Polyether, Polyacetale, sowie die Kondensationsprodukte von

30 Formaldehyd mit Phenolen (Phenoplaste) und die Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Harnstoff, Thioharnstoff und Melamin (Aminoplaste). Weiterhin kann es sich auch um Silikone oder Silikonharze handeln.

Solche hochmolekularen Materialien können einzeln oder in Gemischen als plastische Massen, Schmelzen oder in Form von Spinnlösungen vorliegen. Sie können auch in Form ihrer Monomeren oder im polymerisierten Zustand in gelöster Form als Filmbildner oder Bindemittel für Lacke oder Druckfarben vorliegen, wie Leinölfirnis, Nitrocellulose, Alkydharze, Melaminharze und Formaldehydharze oder Acrylharze.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich demzufolge als Farbmittel in Anstrichfarben auf ölig oder wässriger Grundlage, in Lacken verschiedener Art, Tarnfarben, zum Spinnfärben, zum Massefärben oder Pigmentieren von Kunststoffen, in Druckfarben für das graphische Gewerbe, wie zum Beispiel im Papier-, Textil- oder Dekorationsdruck, und in der Papiermassefärbung, zur Herstellung von Tinten, Ink-Jet Tinten auf wässriger oder nichtwässriger Basis, Mikroemulsionstinten und Tinten, die nach dem Hot-melt Verfahren arbeiten.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind auch geeignet als Farbmittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, wie z.B. Ein- oder Zweikomponentenpulvertонера (auch Ein- oder Zweikomponenten-Entwickler genannt), Magnettoner, Flüssigtoner, Latextoner, Polymerisationstoner sowie Spezialtoner.

Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsharze, wie Styrol-, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Polyester-, Phenol-Epoxidharze, Polysulfone, Polyurethane, einzeln oder in Kombination, sowie Polyethylen und Polypropylen, die noch weitere Inhaltsstoffe, wie Ladungssteuermittel, Wachse oder Fließhilfsmittel, enthalten können oder im Nachhinein mit diesen Zusätzen modifiziert werden.

Desweiteren sind die erfindungsgemäßen Verbindungen geeignet als Farbmittel in Pulvern und Pulverlacken, insbesondere in triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühbaren Pulverlacken, die zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen.

- Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethan- und Acrylharze zusammen mit üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung. So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit
- 5 carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt. Typische Härterkomponenten (in Abhängigkeit vom Harzsystem) sind beispielsweise Säureanhydride, Imidazole sowie Dicyandiamid und deren Abkömmlinge, verkappte Isocyanate, Bisacylurethane, Phenol- und Melaminharze, Triglycidylisocyanurate, Oxazoline und Dicarbonsäuren.
- 10 Außerdem sind die erfindungsgemäßen Verbindungen als Farbmittel in Tinten, vorzugsweise Ink-Jet Tinten, wie z.B. auf wäßriger oder nichtwäßriger Basis, Mikroemulsionstinten sowie in solchen Tinten, die nach dem hot-melt-Verfahren arbeiten, geeignet.
- 15 Ink-Jet-Tinten enthalten im allgemeinen insgesamt 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, (trocken gerechnet) einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Verbindungen.
- Mikroemulsionstinten basieren auf organischen Lösemitteln, Wasser und ggf. einer zusätzlichen hydrotropen Substanz (Grenzflächenvermittler).
- 20 Mikroemulsionstinten enthalten 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Verbindungen, 5 bis 99 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 94,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope Verbindung.
- 25 "Solvent based" Ink-Jet-Tinten enthalten vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-% einer oder mehrerer erfindungsgemäßer Verbindungen, 85 bis 99,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope Verbindungen.
- Hot-Melt-Tinten basieren meist auf Wachsen, Fettsäuren, Fettalkoholen oder
- 30 Sulfonamiden, die bei Raumtemperatur fest sind und bei Erwärmen flüssig werden, wobei der bevorzugte Schmelzbereich zwischen ca. 60°C und ca. 140°C liegt. Hot-Melt Ink-Jet-Tinten bestehen z.B. im wesentlichen aus 20 bis 90 Gew.-%

- Wachs und 1 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Verbindungen. Weiterhin können 0 bis 20 Gew.-% eines zusätzlichen Polymers (als "Farbstofflöser"), 0 bis 5 Gew.-% Dispergierhilfsmittel, 0 bis 20 Gew.-% Viskositätsveränderer, 0 bis 20 Gew.-% Plastifizierer, 0 bis 10 Gew.-%
- 5 Klebrigkeitszusatz, 0 bis 10 Gew.-% Transparenzstabilisator (verhindert z.B. Kristallisation der Wachse) sowie 0 bis 2 Gew.-% Antioxidans enthalten sein.

- Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Farbmittel auch für Farbfilter, sowohl für die additive wie auch für die subtraktive Farberzeugung, sowie als Farbmittel für
- 10 elektronische Tinten („electronic inks" bzw. „e-inks") oder „electronic paper" („e-paper") geeignet.

- Bei der Herstellung sogenannter Farbfilter, sowohl reflektierender wie durchsichtiger Farbfilter, werden Pigmente in Form einer Paste oder als
- 15 pigmentierte Photoresists in geeigneten Bindemitteln (Acrylate, Acrylester, Polyimide, Polyvinylalkohole, Epoxide, Polyester, Melamine, Gelantine, Caseine) auf die jeweiligen LCD-Bauteilen (z.B. TFT-LCD= Thin Film Transistor Liquid Crystal Displays oder z.B. ((S) TN-LCD = (Super) Twisted Nematic-LCD) aufgebracht. Neben einer hohen Thermostabilität ist für eine stabile Paste bzw.
- 20 einem pigmentierten Photoresist auch eine hohe Pigmentreinheit Voraussetzung.

Darüber hinaus können die pigmentierten Color Filter auch durch Ink Jet-Druckverfahren oder andere geeignete Druckverfahren aufgebracht werden.

- 25 Die vorliegende Erfindung betrifft überdies die Verwendung der erfindungsgemäßen Farbmittel in optischen Schichten für die optische Datenspeicherung, bevorzugt für die optische Datenspeicherung, bei der ein Laser zum Schreiben der Daten verwendet wird. Die für diese Anwendung notwendige Löslichkeit der Farbmittel im Anwendungsmedium kann durch die Art und Anzahl
- 30 der Substituenten eingestellt werden.

Des weiteren eignen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen als Farbmittel in Kosmetik, zur Einfärbung von Saatgut und zur Einfärbung von Mineralölen, Schmierfetten und Wachsen.

- 5 Je nach Art der Substituenten der erfindungsgemäßen Verbindungen, zeichnen sich die erhaltenen Färbungen durch gute Hitze-, Licht- und Wetterechtheit, Chemikalienbeständigkeit und die sehr guten applikatorischen Eigenschaften, z.B. Kristallisierbarkeit und Dispergierbarkeit und insbesondere durch ihre Migrier-, Ausblüh-, Überlackier- und Lösungsmittellechtheit aus. Die als polymerlösliche
- 10 Farbstoffe eingesetzten Verbindungen weisen naturgemäß nur eine geringe oder eingeschränkte Lösungsmittellechtheit auf.

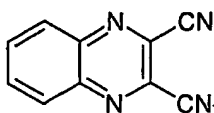
- Einen weiteren Erfindungsgegenstand bildet eine Zusammensetzung, enthaltend ein organisches oder anorganisches, hochmolekulares oder niedermolekulares,
- 15 insbesondere hochmolekulares organisches Material, und mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung in einer färberisch wirksamen Menge, in der Regel im Bereich von 0,005 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das organische oder anorganische Material.

- 20 Beispiele

Zwischenprodukte

Beispiel A: 2,3-Dicyanochinoxalin

- 25 Ein Gemisch aus 10,0 g 2,3-Dichlorchinoxalin, 5,40 g Natriumcyanid und 9,32 g Benzyltrimethylammoniumchlorid wird in 500 ml DMSO 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Unter intensiver Rührung wird das Reaktionsgemisch auf 1000 ml Eiswasser gegossen, 1 Stunde gerührt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen bei 60°C werden 8,03 g (89 % d.Th.) hellgrauer
- 30 Kristalle folgender Formel erhalten

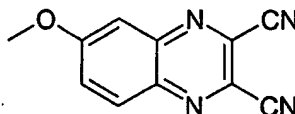


MS (m/e): 181 [M+H]⁺, 203 [M+Na]⁺

H-NMR (DMSO): 8.34 (m, 2H), 8.23 (m, 2H)

Beispiel B: 2,3-Dicyano-6-methoxychinoxalin

- 5 Ein Gemisch aus 31,1 g 2,3-Dichlor-6-methoxychinoxalin, 14,7 g Natriumcyanid und 2,79 g Benzyltrimethylammoniumchlorid wird in 210 ml DMSO 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Unter intensiver Rührung wird das Reaktionsgemisch auf 520 ml Eiswasser gegossen, 1 Stunde gerührt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen bei 40°C werden 23,8 g (83 % d.Th.) hellgrauer
- 10 Kristalle folgender Formel erhalten

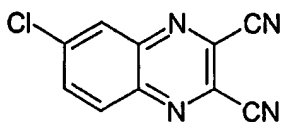


MS (m/e): 211 [M+H]⁺, 233 [M+Na]⁺

- 15 H-NMR (DMSO): 8.21 (d, 1H), 7.83 (dd, 1H), 7.68 (d, 1H), 4.02 (s, 3H)

Beispiel C: 6-Chlor-2,3-dicyano-chinoxalin

- Ein Gemisch aus 11,7 g 2,3,6-Trichlorchinoxalin, 5,39 g Natriumcyanid und 2,04 g Benzyltrimethylammoniumchlorid wird in 200 ml DMSO 24 Stunden bei
- 20 Raumtemperatur gerührt. Unter intensiver Rührung wird das Reaktionsgemisch auf 520 ml Eiswasser gegossen, 1 Stunde gerührt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen bei 40°C werden 8,12 g (76 % d.Th.) eines grauen Pulvers einer Verbindung folgender Formel erhalten



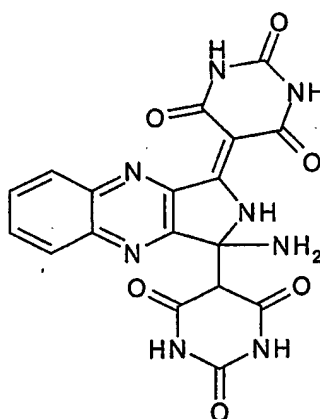
25

MS (m/e): 215 [M+H]⁺, 237 [M+Na]⁺

H-NMR (DMSO): 8.53 (d, 1H), 8.37 (d, 1H), 8.26 (dd, 1H)

Beispiel D: 1-Amino-1-(2,4,6-trioxo-tetrahydropyrimidin-5-yl)-3-(2,4,6-trioxo-tetrahydropyrimidin-5-yliden)-4,9-diazabenzof[*f*]isoindol

- Zu einer Suspension von 175 g 2,3-Dicyanochinoxalin in 1700 ml Methanol werden bei 10°C 23,0 g Natriummethylatlösung (30 % in Methanol) getropft und
5 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird mit 3500 ml Methanol verdünnt und nach Zugabe von 52,2 g Eisessig und 261 g Barbitursäure 6 Stunden am Rückfluss gerührt. Die Suspension wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert, mit Methanol, dann Wasser gewaschen und bei 60°C getrocknet. Es werden 154 g (84 % d.Th.) eines hellbraunen Pulvers der
10 folgenden Formel erhalten



Schmelzpunkt: >300°C

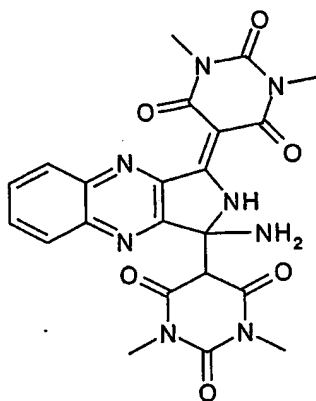
MS (m/e): 437 [M+H]⁺, 459 [M+Na]⁺

15

Beispiel E: 1-Amino-1-(1,3-dimethyl-2,4,6-trioxo-tetrahydropyrimidin-5-yl)-3-(1,3-dimethyl-2,4,6-trioxo-tetrahydropyrimidin-5-yliden)-4,9-diazabenzof[*f*]isoindol

- Zu einer Suspension von 22,8 g 2,3-Dicyanochinoxalin in 180 ml Methanol werden
20 bei 10°C 3,0 g Natriummethylatlösung (30 % in Methanol) getropft und 16h bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird mit 200 ml Methanol verdünnt und nach Zugabe von 6,8 g Eisessig und 41,6 g 1,3-Dimethylbarbitursäure 6 Stunden am Rückfluss gerührt. Die Suspension wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert, mit Methanol, dann Wasser gewaschen und bei 60°C getrocknet. Es

werden 33,3 g (54 % d.Th.) eines beige-braunen Pulvers der folgenden Formel erhalten

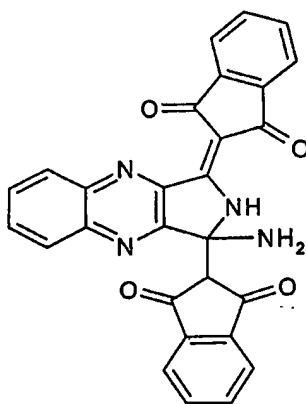


5 Schmelzpunkt: >300°C

MS (m/e): 493 [M+H]⁺, 515 [M+Na]⁺

Beispiel F: 1-Amino-1-(1,3-dioxindan-2-yl)-3-(1,3-dioxindan-2-yliden)-4,9-diazabenzof[1,2-f]isoindol

- 10 Zu einer Suspension von 17,5 g 2,3-Dicyanochinoxalin in 170 ml Methanol werden bei 10°C 2,3 g Natriummethylatlösung (30 % in Methanol) getropft und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird mit 360 ml Methanol verdünnt und nach Zugabe von 5,2 g Eisessig und 29,8 g 1,3-Dioxindan 6 Stunden am Rückfluss gerührt. Die Suspension wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur
- 15 filtriert, mit Methanol, dann Wasser gewaschen und bei 60°C getrocknet. Es werden 31,5 g (69 % d.Th.) eines braunen Pulvers der folgenden Formel erhalten



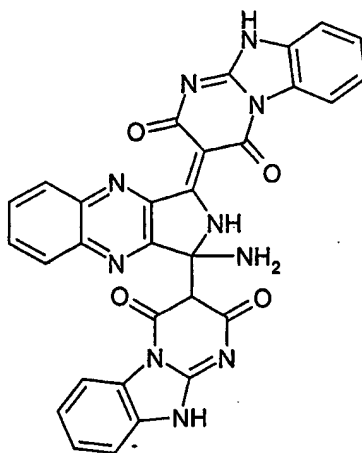
Schmelzpunkt: >300°C

MS (m/e): 473 [M+H]⁺, 495 [M+Na]⁺

5 Beispiel G: 1-Amino-1-(2,4-dioxo-10H-benzo[4,5]imidazo[1,2-a]pyrimidin-3-yl)-3-(2,4-dioxo-10H-benzo[4,5]imidazo[1,2-a]pyrimidin-3-yliden)-4,9-diazabenzof[7]isoindol

10 Zu einer Suspension von 10,0 g 2,3-Dicyanochinoxalin in 100 ml Methanol werden bei 10°C 1,1 g Natriummethylatlösung (30 % in Methanol) getropft und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird mit 200 ml Methanol verdünnt und nach Zugabe von 2,5 g Eisessig und 23,5 g 1H-Benz[4,5]-imidazo[1,2-a]-pyrimidin-2,4-dion 6 Stunden am Rückfluss gerührt. Die Suspension wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert, mit Methanol, dann Wasser gewaschen und bei 60°C getrocknet. Es werden 25,9 g (80 % d.Th.) eines hellbraunen Pulvers der folgenden Formel erhalten

15



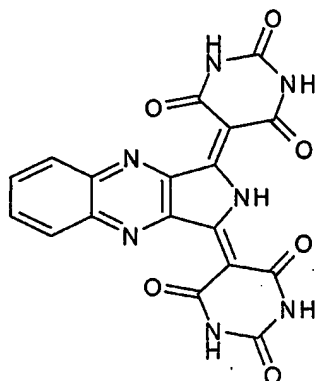
Schmelzpunkt: >300°C

MS (m/e): 583 [M+H]⁺, 605 [M+Na]⁺

Farbmittel

Beispiel 1: 1,3-Bis-(2,4,6-trioxo-tetrahydropyrimidin-5-yliden)-4,9-diazabenzof[f]isoindol

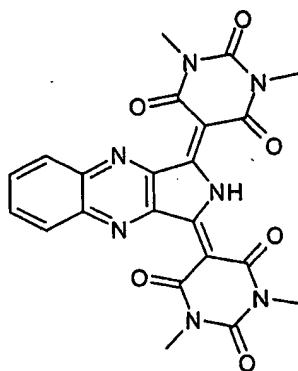
- 5 137 g 1-Amino-1-(2,4,6-trioxo-tetrahydropyrimidin-5-yl)-3-(2,4,6-trioxo-tetrahydropyrimidin-5-yliden)-4,9-diazabenzof[f]isoindol werden 30 min bei Raumtemperatur in 2060 ml Schwefelsäure (80 %) gerührt. Diese Lösung wird innerhalb von 15 min gleichmäßig unter Rühren in 4900 ml Wasser (20°C) getropft und weitere 30 min stehen gelassen. Die Suspension wird filtriert, mit Wasser
10 neutral gewaschen und bei 60°C getrocknet. Es werden 129 g (98 % d.Th.) einer gelben Verbindung der folgenden Formel erhalten



- 15 Schmelzpunkt: >300°C
MS (m/e): 420 [M+H]⁺, 442 [M+Na]⁺

Beispiel 2: 1,3-Bis-(1,3-dimethyl-2,4,6-trioxo-tetrahydropyrimidin-5-yliden)-4,9-diazabenzof[f]isoindol

- 20 24 g 1-Amino-1-(1,3-dimethyl-2,4,6-trioxo-tetrahydropyrimidin-5-yl)-3-(1,3-dimethyl-2,4,6-trioxo-tetrahydropyrimidin-5-yliden)-4,9-diazabenzof[f]isoindol werden 30 min bei Raumtemperatur in 480 ml konz. Schwefelsäure gerührt. Diese Lösung wird innerhalb von 15 min gleichmäßig unter Rühren in 4800 ml Wasser getropft und weitere 30 min stehen gelassen. Die Suspension wird filtriert, mit
25 Wasser neutral gewaschen und bei 60°C getrocknet. Es werden 16,7 g (72 % d.Th.) einer gelben Verbindung der folgenden Formel erhalten



Schmelzpunkt: >300°C

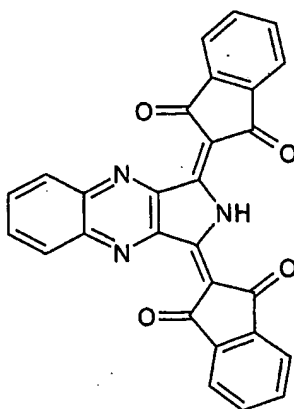
MS (m/e): 476 [M+H]⁺, 498 [M+Na]⁺

5

Beispiel 3: 1,3-Bis-(1,3-dioxindan-2-yliden)-4,9-diazabenzof[5,6]indol

5,0 g 1-Amino-1-(1,3-dioxindan-2-yl)-3-(1,3-dioxindan-2-yliden)-4,9-diazabenzof[5,6]indol werden 30 min bei Raumtemperatur in 75 ml konz. Schwefelsäure gerührt. Diese Lösung wird innerhalb von 15 min gleichmäßig unter Rühren in

10 180 ml Wasser getropft und weitere 30 min stehen gelassen. Die Suspension wird filtriert, mit Wasser neutral gewaschen und bei 60°C getrocknet. Es werden 4,49 g (93 % d.Th.) einer rotstichig gelben Verbindung der folgenden Formel erhalten



15

Schmelzpunkt: >300°C

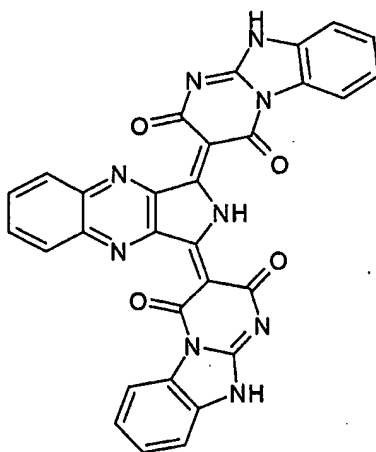
MS (m/e): 476 [M+H]⁺, 498 [M+Na]⁺

Beispiel 4: 1,3-Bis-(2,4-dioxo-10H-benzo[4,5]imidazo[1,2-a]pyrimidin-3-yliden)-4,9-diazabenzof[*f*]isoindol

5,0 g 1-Amino-1-(2,4-dioxo-10H-benzo[4,5]imidazo[1,2-a]pyrimidin-3-yl)-3-(2,4-dioxo-10H-benzo[4,5]imidazo[1,2-a]pyrimidin-3-yliden)-4,9-diazabenzof[*f*]isoindol

- 5 werden 30 min bei Raumtemperatur in 75 ml konz. Schwefelsäure gerührt. Diese Lösung wird innerhalb von 15 min gleichmäßig unter Rühren in 180 ml Wasser getropft und weitere 30 min stehen gelassen. Die Suspension wird filtriert, mit Wasser neutral gewaschen und bei 60°C getrocknet. Es werden 4,14 g (85 % d.Th.) einer gelbstichig braunen Verbindung der folgenden Formel erhalten

10



Schmelzpunkt: >300°C

MS (m/e): 566 [M+H]⁺, 588 [M+Na]⁺

15

Anwendungsbeispiele

Zur Beurteilung der Eigenschaften der nach der Erfindung hergestellten Pigmente auf dem Lacksektor wurden aus der Vielzahl der bekannten Lacke ein

- 20 aromatenhaltiger Alkydmelaminharzlack (AM) auf Basis eines mittelöligen Alkydharzes und eines butanolveretherten Melaminharzes, sowie ein aromatenfreier lufttrocknender Alkydharzlack (LA) auf Basis eines langöligen Sojaalkydhharzes ausgewählt.

Anwendungsbeispiel 1:

Eine Applikation des Pigments aus Beispiel 1 in AM-Lack ergibt farbstarke, im Vollton und in der Aufhellung grünstichig gelbe Lackierungen.

5 Anwendungsbeispiel 2:

Eine Applikation des Pigments aus Beispiel 2 in LA-Lack ergibt farbstarke, im Vollton und in der Aufhellung rotstichig gelbe Lackierungen.

Anwendungsbeispiel 3:

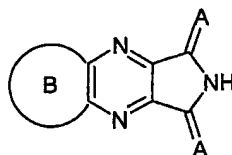
- 10** Eine Applikation des Pigments aus Beispiel 3 in LA-Lack ergibt farbstarke, im Vollton und in der Aufhellung rotstichig gelbe Lackierungen.

Anwendungsbeispiel 4:

- 15** Eine Applikation des Pigments aus Beispiel 4 in LA-Lack ergibt im Vollton und in der Aufhellung rotstichig gelbe Lackierungen.

Patentansprüche:

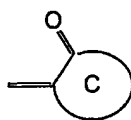
1. Verbindung der allgemeinen Formel (I)



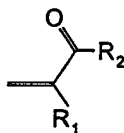
(I)

5

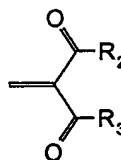
worin A eine Gruppe der allgemeinen Formel (II), (III), (IV) oder (V) ist



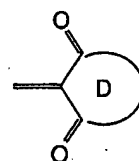
(II)



(III)



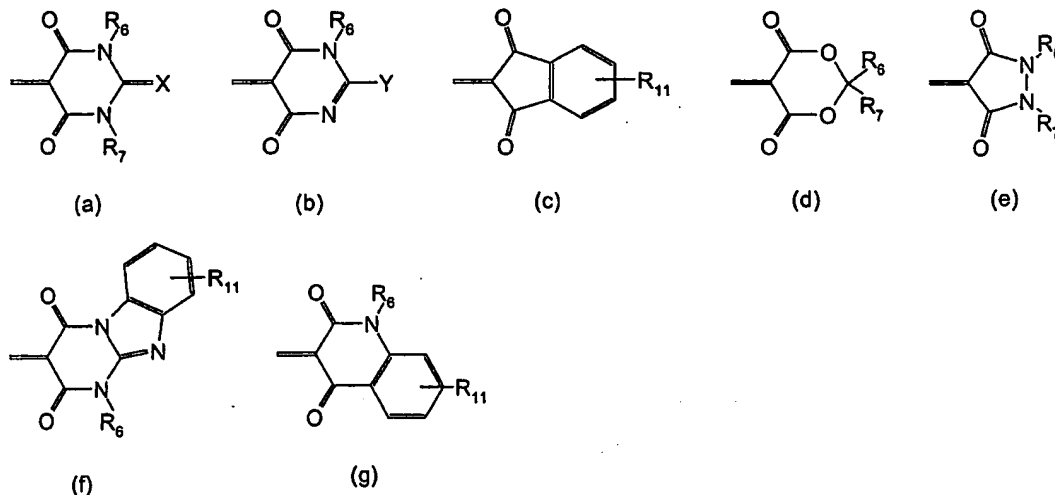
(IV)



(V)

- 10 worin C und D für eine alicyclische oder heterocyclische Gruppe stehen;
 R_1 für CN oder für einen 5- bis 7-gliedrigen heteroaromatischen Rest mit 1, 2 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und S steht,
 und R_2 und R_3 unabhängig voneinander C_1 - C_{25} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, C_6 - C_{24} -Aryl, OH, OR_4 oder NR_4R_5 bedeuten, worin R_4 und R_5 gleich oder verschieden
 15 sind und für Wasserstoff, C_1 - C_{25} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch 1, 2, 3 oder 4 Reste Halogen, R^0 , OR^0 , SR^0 , NH_2 , NHR^0 , NR^0_2 , NO_2 , $COOH$, $COOR^0$, $CONH_2$, $CONHR^0$, $CONR^0_2$, CN , SO_3H , $SO_2(OR^0)$, SO_2R^0 , SO_2NHR^0 , $SO_2NR^0_2$ oder durch einen 5- bis 7-gliedrigen heteroaromatischen Rest mit 1, 2 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und S substituiertes C_6 - C_{24} -Aryl oder
 20 einen 5- bis 7-gliedrigen heteroaromatischen Rest mit 1, 2 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und S stehen,
 wobei R^0 für C_1 - C_{18} -Alkyl oder C_6 - C_{24} -Aryl steht;
 und B unsubstituiertes oder 1- bis 4-fach substituiertes ortho- C_6 - C_{18} -Arylen bedeutet.

2. Verbindung nach Anspruch 1, worin A einen zweiwertigen alicyclischen oder heterocyclischen Rest der Formeln (a) bis (g) bedeutet,



5

wobei R_6 und R_7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_{25} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, C_6 - C_{24} -Aryl, C_1 - C_{25} -Alkyl-(C_6 - C_{10} -aryl), einen 5- bis 7-gliedrigen heteroaromatischen Rest mit 1, 2 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und S, $-(CH_2)_n-COR_8$ oder $-(CH_2)_m-OR_9$, stehen, worin R_8 für Hydroxy, Amino, unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach mit Hydroxy oder Amino substituiertes C_1 - C_{25} -Alkoxy, C_1 - C_{25} -Alkylamino, Di-(C_1 - C_{25} -alkyl)-amino, C_1 - C_{25} -Alkyl-(C_6 - C_{10} -aryl)-amino, (C_6 - C_{24} -Aryl)-amino, Di-(C_6 - C_{24} -Aryl)-amino, C_1 - C_{25} -Alkyl-(C_6 - C_{10} -aryl)-amino, oder C_2 - C_{24} -Alkenyloxy steht, und R_9 für Wasserstoff oder $-CO-(C_1$ - C_{25} -Alkyl) steht, und n und m unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 6 stehen, und worin in R_6 , R_7 , R_8 und R_9 eine C-C-Einheit auch durch eine Ethereinheit C-O-C ersetzt sein kann, X für =O, =S oder =NR₁₀ steht, worin R_{10} eine der Bedeutungen von R_6 hat, Y für Wasserstoff, R_7 , OR₇, SR₇, NHCN oder NR₇R₁₀ steht, und R_{11} Wasserstoff, Halogen, CN, R_7 , OR₇, SR₇, NR₇R₁₀, NO₂, SO₂(OR₇), SO₂R₇, SO₂NHR₇, SO₂N(R₇)₂ oder PO₂(OR₇) bedeutet.

3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, worin R_6 und R_7 Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{10} -Aryl, Benzyl, Pyridyl, Pyrrol, Thienyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Pyrimidyl, Hydroxycarbonyl- C_0 - C_6 -alkyl, C_1 - C_{18} -

25

Alkoxy-carbonyl-C₀-C₆-alkyl, Aminocarboxyl-C₀-C₆-alkyl, C₁-C₁₈-Alkylaminocarboxyl-C₀-C₆-alkyl, C₆-C₁₀-Arylaminocarboxyl-C₀-C₆-alkyl, Di(C₁-C₁₈-alkyl)-aminocarboxyl-C₀-C₆-alkyl, C₁-C₁₈-Alkyl-C₆-C₁₀-arylaminocarboxyl-C₀-C₆-alkyl oder Di(C₆-C₁₀-aryl)-aminocarboxyl-C₀-C₆-alkyl bedeuten.

5

4. Verbindung nach Anspruch 2, worin R₈ Hydroxy, C₁-C₁₈-Alkoxy, C₁-C₁₈-Alkylamino, Di(C₁-C₁₈-alkyl)-amino, Benzylamino, C₆-C₁₀-Arylamino, Di(C₆-C₁₀-aryl)-amino oder (C₂-C₁₈)-Alkenyloxy bedeutet.

10

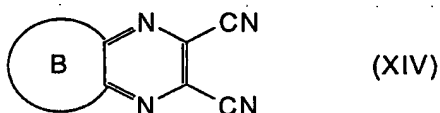
5. Verbindung nach Anspruch 2, worin R₁₁ Wasserstoff, Cl, Br, C₁-C₁₈-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, Benzyl, C₆-C₁₀-Aryl, Pyridyl, Pyrrol, Thienyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Pyrimidyl, C₁-C₁₈-Alkoxy, C₆-C₁₀-Aryloxy, C₁-C₁₈-Alkylthio, C₆-C₁₀-Arylthio, C₁-C₁₈-Alkylamino, C₆-C₁₀-Arylamino, Di(C₁-C₁₈-alkyl)-amino, C₁-C₁₈-Alkyl-(C₆-C₁₀-aryl)-amino, Di(C₆-C₁₀-aryl)-amino, SO₃H, C₁-C₁₈-Alkoxy-sulfonyl, C₁-C₁₈-Alkylsulfonyl, C₁-C₁₈-alkylaminosulfonyl oder Di(C₁-C₁₈-alkyl)-aminosulfonyl bedeutet.

15

6. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, durch Umsetzung eines 2,3-Dicyanochinoxalins der Formel

20

(XIV)

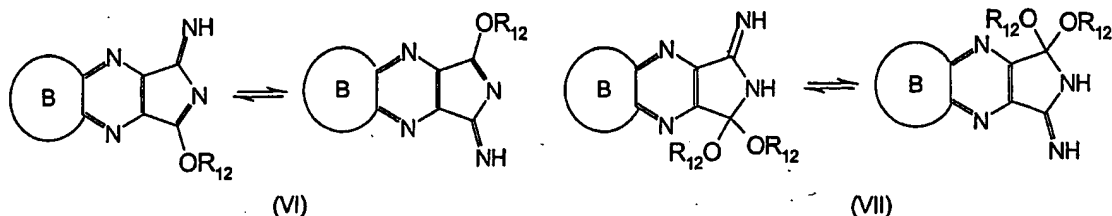


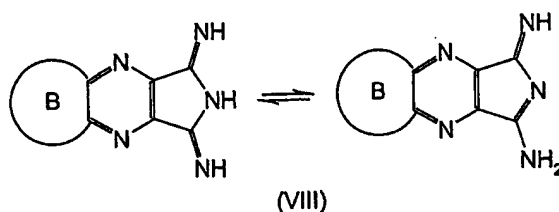
mit insgesamt mindestens 2 Äquivalenten Ammoniak und/oder Alkoholen

MOR₁₂, worin M Natrium oder Kalium bedeutet, zu di- oder

25

monoiminosubstituierten Diazabenzisindolen der Formeln (VI), (VII) oder (VIII),



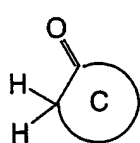


worin R_{12} für C_1 - C_{18} -Alkyl oder $-(CH_2)_m-OH$ steht und m eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 6 bedeutet, und eine C-C- Einheit auch durch eine Ethereinheit

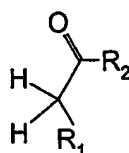
5 C-O-C ersetzt werden kann,

in einem Lösemittel oder Lösemittelgemisch unter basischen bis neutralen Bedingungen bei einer Temperatur von -20 bis 120°C , die anschließend in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch unter neutralen bis sauren Bedingungen, mit mindestens 2 Äquivalenten einer Verbindung der Formeln (IX),

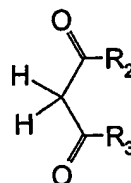
10 (X), (XI) oder (XII)



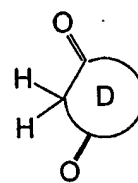
(IX)



(X)



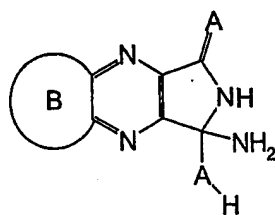
(XI)



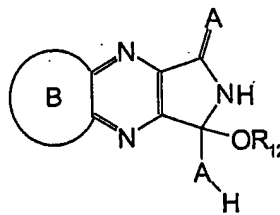
(XII)

zu einem weiteren Zwischenprodukt der allgemeinen Formel (XIIIa) oder (XIIIb)

15



(XIIIa)



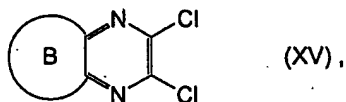
(XIIIb)

umgesetzt werden,

von dem anschließend ein Mol Ammoniak oder HOR_{12} eliminiert wird.

20

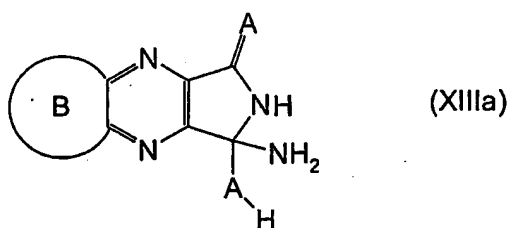
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das 2,3-Dicyanochinoxalin durch Umsetzung von 2,3-Dichlorchinoxalinen der Formel (XV)



5

mit einem Cyanid eines Hauptgruppen- oder Überganggruppenmetalls in einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators bei erhöhten Temperaturen hergestellt wird.

10 8. Verbindung der allgemeinen Formel (XIIIa),



15 worin A und B die in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 genannten Bedeutungen haben.

9. Verwendung einer Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 zum Einfärben oder Pigmentieren von organischen oder anorganischen, hoch- oder niedermolekularen Materialien.

20

10. Verwendung nach Anspruch 9 als Farbmittel in Anstrichfarben auf öliger oder wässriger Grundlage, in Lacken, Tarnfarben, zum Spinnfärben, zum Massefärben oder Pigmentieren von Kunststoffen, in Druckfarben, in der Papiermassefärbung, für Saatgut, zur Herstellung von Tinten, Ink-Jet Tinten auf
25 wässriger oder nichtwässriger Basis, Mikroemulsionstinten und Tinten, die nach dem Hot-melt Verfahren arbeiten.

11. Verwendung nach Anspruch 9 als Farbmittel für elektrophotographische Toner und Entwickler, für Farbfilter, für elektronische Tinten, für Pulverlacke, sowie in optischen Schichten für die optische Datenspeicherung.
- 5 12. Zusammensetzung, enthaltend ein organisches oder anorganisches, hochmolekulares oder niedermolekulares Material und eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 in einer Menge von 0,005 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das organische oder anorganische Material.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/005459

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09B57/04 C09B17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 166 179 A (LOTSCH WOLFGANG) 28 August 1979 (1979-08-28) cited in the application Beispiele	1-12
Y	EP 0 038 548 A (MOBAY CHEMICAL CORP) 28 October 1981 (1981-10-28) Formel IV	1-12
Y	DE 196 44 077 A (BAYER AG) 7 May 1998 (1998-05-07) Formel IV	1-12
Y	US 4 384 060 A (ARAKI SHINGO ET AL) 17 May 1983 (1983-05-17) Beispiel 4	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

g document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 August 2004

Date of mailing of the international search report

09/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bakboord, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/005459

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4166179	A	28-08-1979	DE 2628409 A1	12-01-1978
			BE 856067 A1	27-12-1977
			CH 626389 A5	13-11-1981
			FR 2355886 A1	20-01-1978
			GB 1578576 A	05-11-1980
			IT 1078953 B	08-05-1985
			JP 1226342 C	31-08-1984
			JP 53000225 A	05-01-1978
			JP 59000535 B	07-01-1984
			US RE31986 E	17-09-1985
EP 0038548	A	28-10-1981	EP 0038548 A2	28-10-1981
			JP 56161469 A	11-12-1981
DE 19644077	A	07-05-1998	DE 19644077 A1	07-05-1998
			DE 59710301 D1	24-07-2003
			EP 1234813 A2	28-08-2002
			EP 0839879 A2	06-05-1998
			ES 2202532 T3	01-04-2004
			JP 10140066 A	26-05-1998
			TW 459022 B	11-10-2001
			US 6077339 A	20-06-2000
US 4384060	A	17-05-1983	JP 1209468 C	29-05-1984
			JP 56120756 A	22-09-1981
			JP 58041313 B	10-09-1983
			EP 0035358 A2	09-09-1981

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC/EP2004/005459

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09B57/04 C09B17/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 166 179 A (LOTSCH WOLFGANG) 28. August 1979 (1979-08-28) in der Anmeldung erwähnt Beispiele	1-12
Y	EP 0 038 548 A (MOBAY CHEMICAL CORP) 28. Oktober 1981 (1981-10-28) Formel IV	1-12
Y	DE 196 44 077 A (BAYER AG) 7. Mai 1998 (1998-05-07) Formel IV	1-12
Y	US 4 384 060 A (ARAKI SHINGO ET AL) 17. Mai 1983 (1983-05-17) Beispiel 4	1-12



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. August 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

09/09/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bakboord, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005459

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4166179	A	28-08-1979	DE 2628409 A1	12-01-1978
			BE 856067 A1	27-12-1977
			CH 626389 A5	13-11-1981
			FR 2355886 A1	20-01-1978
			GB 1578576 A	05-11-1980
			IT 1078953 B	08-05-1985
			JP 1226342 C	31-08-1984
			JP 53000225 A	05-01-1978
			JP 59000535 B	07-01-1984
			US RE31986 E	17-09-1985
EP 0038548	A	28-10-1981	EP 0038548 A2	28-10-1981
			JP 56161469 A	11-12-1981
DE 19644077	A	07-05-1998	DE 19644077 A1	07-05-1998
			DE 59710301 D1	24-07-2003
			EP 1234813 A2	28-08-2002
			EP 0839879 A2	06-05-1998
			ES 2202532 T3	01-04-2004
			JP 10140066 A	26-05-1998
			TW 459022 B	11-10-2001
			US 6077339 A	20-06-2000
US 4384060	A	17-05-1983	JP 1209468 C	29-05-1984
			JP 56120756 A	22-09-1981
			JP 58041313 B	10-09-1983
			EP 0035358 A2	09-09-1981